

PROGRAMME NATIONAL SUR L'ENVIRONNEMENT PHYSIQUE ET BIOLOGIQUE

Pollution des Eaux

Projet Mer du Nord

TECHNICAL REPORT  
I973/CHIM.-SYNTHESE OI.

DOSAGE DU ZINC, CADMIUM, PLOMB ET CUIVRE  
DANS L'EAU DE MER PAR REDISSOLUTION ANODIQUE  
SUR GOUTTE DE MERCURE

par

Gérard GILLAIN \*

\*

Gérard GILLAIN  
Institut de Chimie  
au Sart Tilman  
B - 4000 LIEGE (Belgique)

DOSAGE DU ZINC, CADMIUM, PLOMB ET CUIVRE  
DANS L'EAU DE MER PAR REDISSOLUTION ANODIQUE  
SUR GOUTTE DE MERCURE

G.GILLAIN

I. INTRODUCTION

Ce rapport rend compte des diverses mises au point et expériences effectuées dans le cadre de l'étude de la répartition des métaux en traces dans le milieu marin. L'intérêt de ce travail réside surtout dans le fait que de nombreux oligoéléments contenus dans l'océan interviennent dans le métabolisme et la productivité des organismes marins, en particulier le phytoplancton.

Les rapports précédents concernaient uniquement la détermination des concentrations en Zn, Cd, Pb et Cu dans l'eau de mer, après filtration sur millipore (porosité :  $0,8 \mu\text{m}$ ) en effectuant les mesures à pH 4. L'eau de mer que nous recueillons au sortir de ce filtre peut encore contenir une certaine teneur en métaux en suspension, le restant se trouvant en solution peut se trouver sous forme ionique libre ou sous forme complexée.

Ce travail rend compte des essais que nous avons faits pour mettre au point une méthode permettant de déterminer les teneurs en Cu, Cd, Pb et Zn dans les différents compartiments suivants de l'eau de mer :

- a) Fraction en suspension retenue par le millipore  $0,8 \mu\text{m}$ ;
- b) Fraction en suspension passant sur millipore  $0,8 \mu\text{m}$  et retenu par  $0,22 \mu\text{m}$ ;
- c) Fraction ionique en solution;
- d) Fraction ionique complexée.

Il nous paraît avoir obtenu un résultat dans ce sens en utilisant la méthode polarographique par redissolution anodique sur goutte de mercure dans les conditions suivantes :

1. Analyse des fractions a) et b) après mise en solution par HCl;
2. Analyse de la solution à pH = 8 qui fournit la fraction ionique;
3. Analyse de la solution à pH = 2 qui fournit la totalité du métal en solution (libre + complexé).

## II. PRELEVEMENT, STOCKAGE ET FILTRATION

### DE L'EAU DE MER

#### 1. Prélèvement

Les prélèvements sont effectués au moyen d'une pompe centrifuge dont le corps est en teflon.

#### 2. Stockage

La concentration des métaux en traces dans l'eau de mer peut se modifier durant le stockage, soit par mise en solution partielle des suspensions, soit par contamination ou adsorption sur les parois du récipient.

##### a) Contamination

Pour éviter les contaminations, nous avons préféré les flacons en polyéthylène aux flacons en verre. Tous nos récipients ont été nettoyés par traitement à l'acide chlorhydrique.

##### b) Adsorption

De sérieuses pertes peuvent se produire par adsorption sur les particules finement dispersées, ou sur les parois du récipient. Nous avons effectivement constaté que l'eau de mer, stockée dans les bouteilles en polyéthylène à pH 8 perdait environ 50 % de son contenu en Zn, Cd, Pb et Cu, après trois jours à température ambiante (tableau I).

TABLEAU I

Eau de mer conservée à pH 8  
et à température ambiante

	Date: 19.01.72 (ppb)		21.01.72 (ppb)	
Zn	86,4		39,0	
Cd	1,7		1,0	
Pb	5,5		2,6	
Cu	30,2		13,2	

Les meilleures conditions pour stocker l'eau de mer sont :

- soit l'acidification immédiate de l'échantillon dès son prélèvement (pH = 1) (tableau II);
- soit la congélation rapide à - 40°C, suivie d'une conservation à - 20°C, jusqu'à l'analyse (III).

Dans les deux cas, une conservation de six mois n'a pas donné lieu à un changement notable en concentrations (tableaux II et III).

TABLEAU II

Eau de mer conservée à pH 1  
et à température ambiante

	Date: 18.01.72 (ppb)		20.03.72 (ppb)		26.06.72 (ppb)	
Zn	66,2		68,2		65,0	
Cd	1,0		1,0		1,2	
Pb	5,5		5,3		5,8	
Cu	29,9		28,9		30,2	

TABLEAU III

Eau de mer conservée à pH 8  
congelée (- 20°C)

Date:	01.07.71 (ppb)	08.09.71 (ppb)	21.01.72 (ppb)
Zn	84,5	91,0	80,0
Cd	0,20	0,19	0,22
Pb	7,0	6,4	6,6
Cu	17,6	18,2	19,5

### 3. Filtration

Nous séparons les particules en suspension dans la solution par filtration sur millipores de porosité 0,8  $\mu$ m et 0,22  $\mu$ m. Mais, cette filtration peut être la cause d'une contamination de la solution filtrée (tableau IV).

TABLEAU IV

Teneurs dans la solution avant et après filtration  
en ppb

	Solution 1		Solution 2	
	avant filtration	après filtration	avant filtration	après filtration
Zn	5,8	8,9	3,9	13,3
Cd	0,9	0,40	0,15	0,35
Pb	2,3	3,5	1,6	3,5
Cu	3,2	11,0	2,9	5,4

Cette contamination est bien due aux filtres millipores; en effet, si on analyse quelques filtres après calcination à basse température, on constate qu'ils contiennent des quantités importantes et variables en métaux lourds comme le Zn, Cd, Pb et Cu (tableau V).

TABLEAU V

Teneurs dans les filtres non traités en  $\mu\text{g}$

filtres	1	2	3	4	5
Poids du filtre (mg)	82	83	83,4	83	83,2
Zn	0,582	0,971	19,824	0,365	0,325
Cd	0,016	0,498	0,069	0,021	0,078
Pb	0,090	0,149	0,326	0,227	0,233
Cu	1,206	1,315	3,098	1,276	2,432

Pour remédier à cette situation, nous lavons au préalable les filtres avec une solution complexante. L'analyse des filtres traités de cette façon donne les résultats suivants (tableau VI) :

TABLEAU VI

Teneurs moyennes dans les filtres traités en  $\mu\text{g}$

Zn	0,066
Cd	0,012
Pb	0,120
Cu	0,068

En fait, ces faibles teneurs proviennent des réactifs utilisés pour la mise en solution du résidu de calcination (2 ml HCl conc.); c'est-à-dire :

Zn 0,070 µg  
Cd 0,006 µg  
Pb 0,100 µg  
Cu 0,060 µg

Il semble donc que les filtres traités ne contiennent plus d'impuretés minérales (Zn, Cd, Pb et Cu) en teneurs gênantes.

L'analyse d'une eau de mer synthétique avant et après filtration sur millipore traité confirme cette conclusion.

### III. DOSAGE

#### 1. Appareillage et principe

Dans un rapport antérieur, nous avons décrit l'appareil utilisé en redissolution anodique sur goutte de mercure.

#### 2. Mode opératoire

Le mode opératoire pour l'analyse électrochimique a été mis au point sur une eau de mer contenant des concentrations de l'ordre de :

Zn 19,5 ppb  
Cd 3,00 ppb  
Pb 8,00 ppb  
Cu 12,60 ppb

Les conditions optimales de dosage sont :

- |                             |   |
|-----------------------------|---|
| - potentiel d'électrolyse   | -1,25 volt/Ag/Agd                           |
| - temps d'électrolyse       | 10 à 15 minutes                             |
| - vitesse d'agitation       | 550 tours/minutes                           |
| - diamètre de la goutte     | 0,76 mm                                     |
| - distance goutte-agitateur | 25 mm (hauteur totale de la solution 30 mm) |

- dégazage	30 à 40 minutes
- volume de la solution	30 ml
- vitesse de balayage	165 mv/ minutes

Un enregistrement est présenté sur la figure 1.

Sensibilité  $2 \cdot 10^{-9}$  A/mm Zn

$2 \cdot 10^{-10}$  A/mm Cd, Pb, Cu

Temps d'électrolyse : 10 minutes

pH : 4,00

concentrations : Zn 19,5 ppb; Pb 8,2 ppb

Cd 3,3 ppb; Cu 12,6 ppb

### 3. Influence du pH de la solution sur le résultat du dosage électrochimique

Les analyses faites sur l'eau de mer à différents pH en partant du pH acide vers les pH basiques et inversement, donnent les courbes présentées dans la figure 2.

Nous remarquons que :

- Contrairement au Zn, Cu et Pb, la hauteur du pic correspondant au courant d'oxydation du Cd est indépendante du pH de la solution (courbe II, figure 2)
- Dans le cas du Zn, la hauteur du pic diminue vers le milieu acide inférieur à cinq. Le Pb, Cd, Cu ne donnent pas lieu à cet effet en milieu acide (courbes II, III et IV, figure II).
- Les concentrations en Cu, Pb et Zn trouvées au pH "in situ" de l'eau de mer par la méthode de l'ajout dosé sont nettement inférieures à celles que l'on obtient sur une solution acidifiée (tableau VIII)



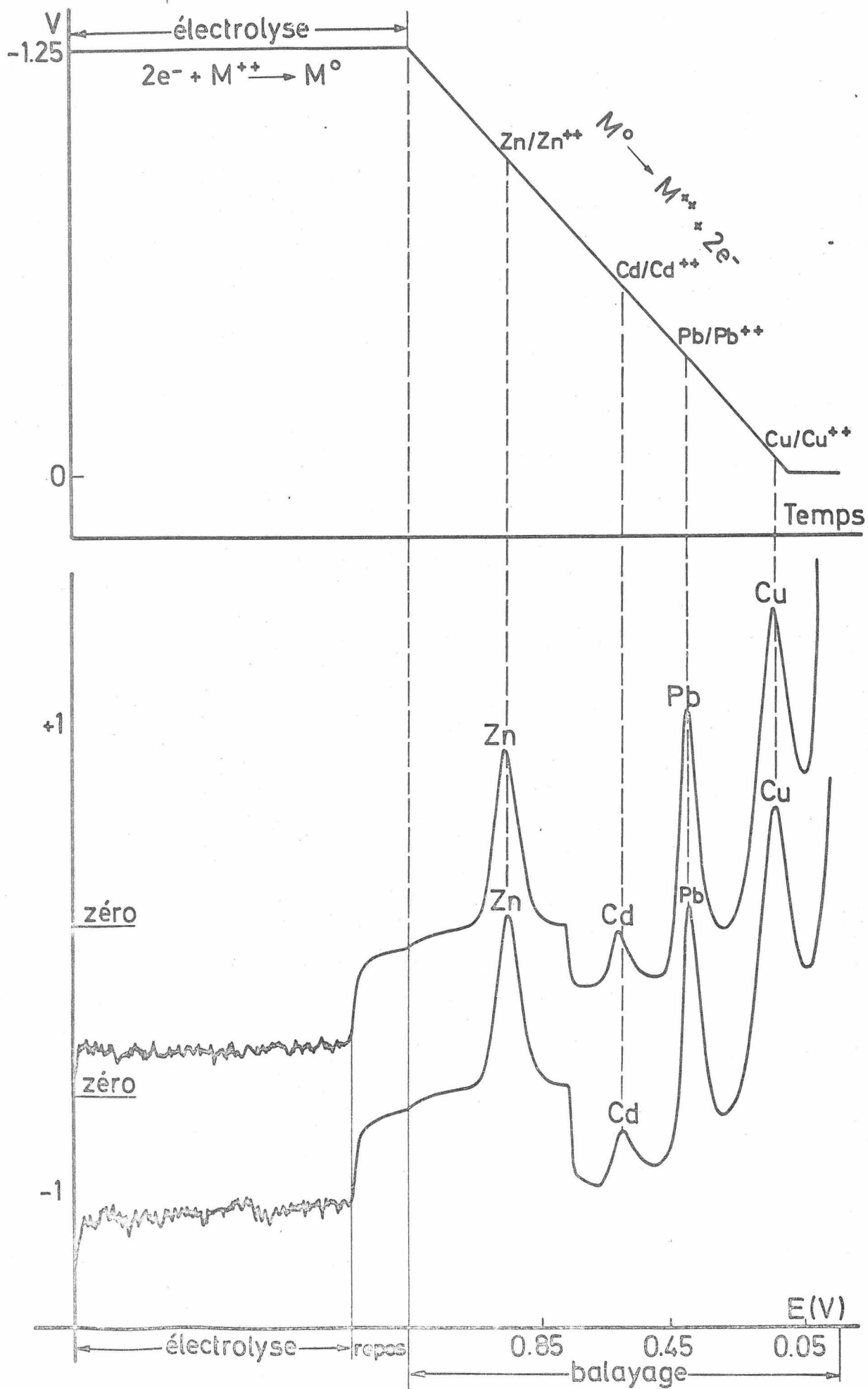


FIG. I.

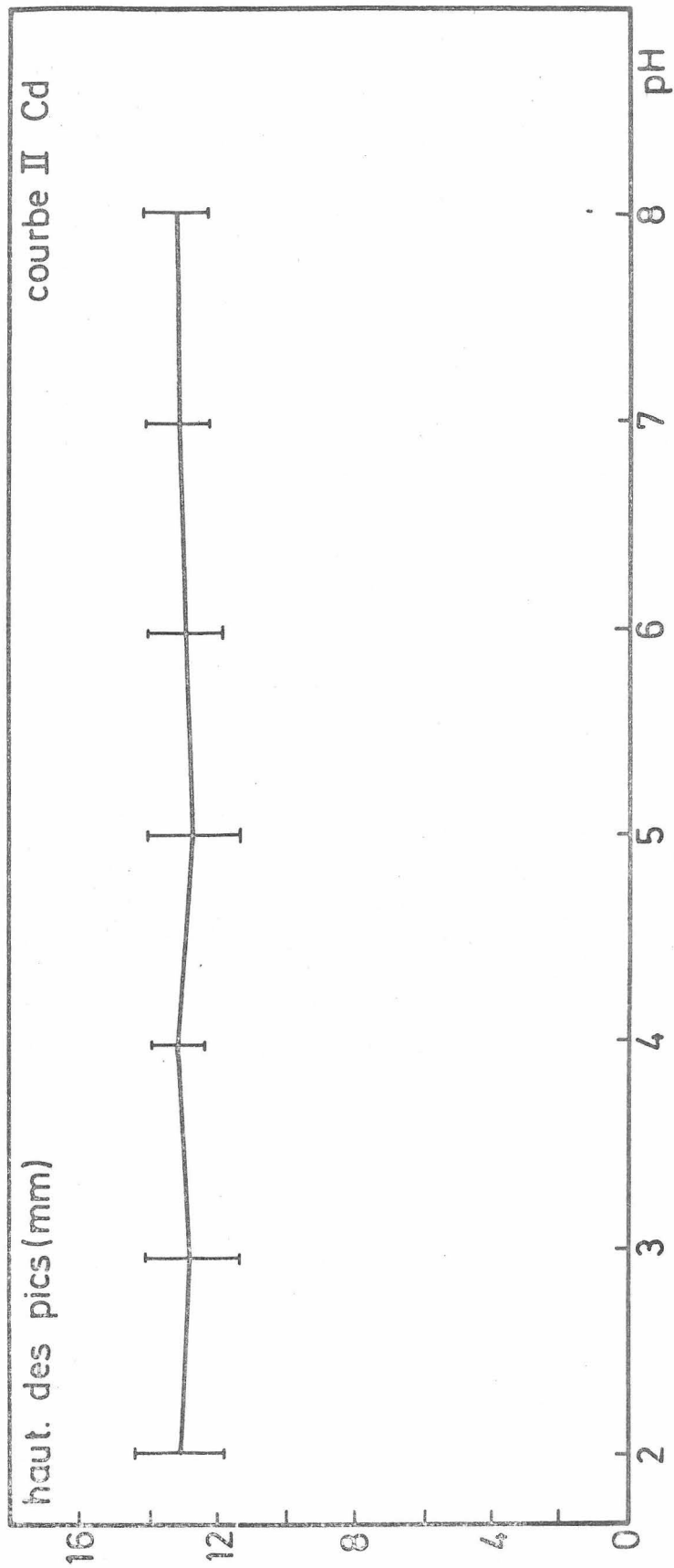
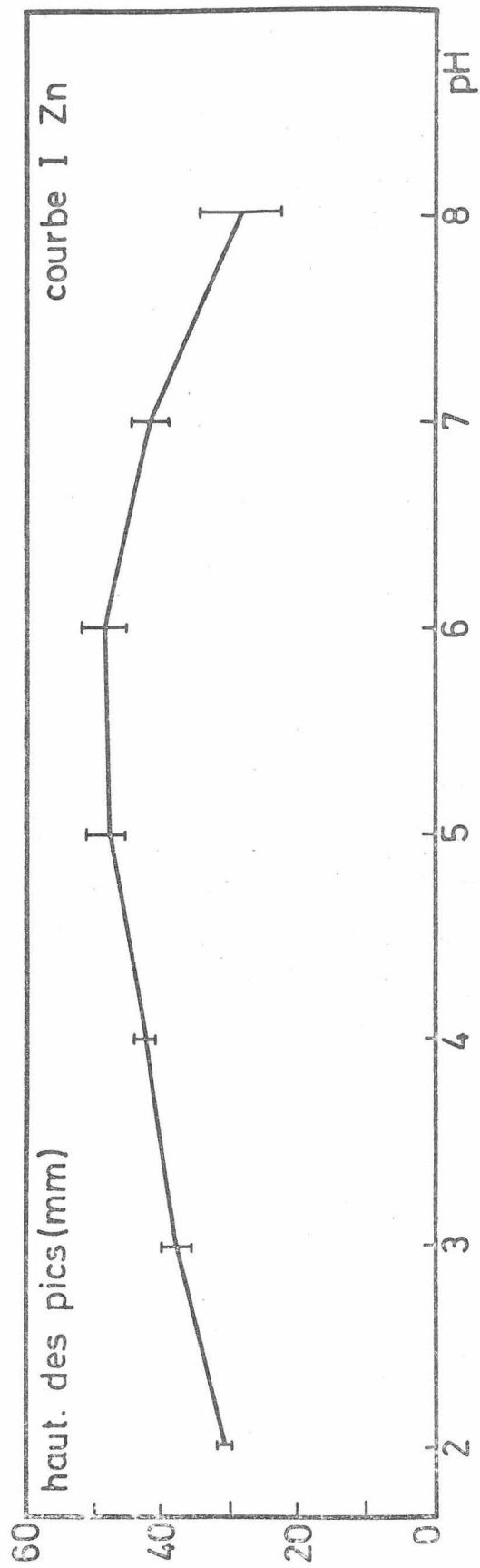


FIGURE 2

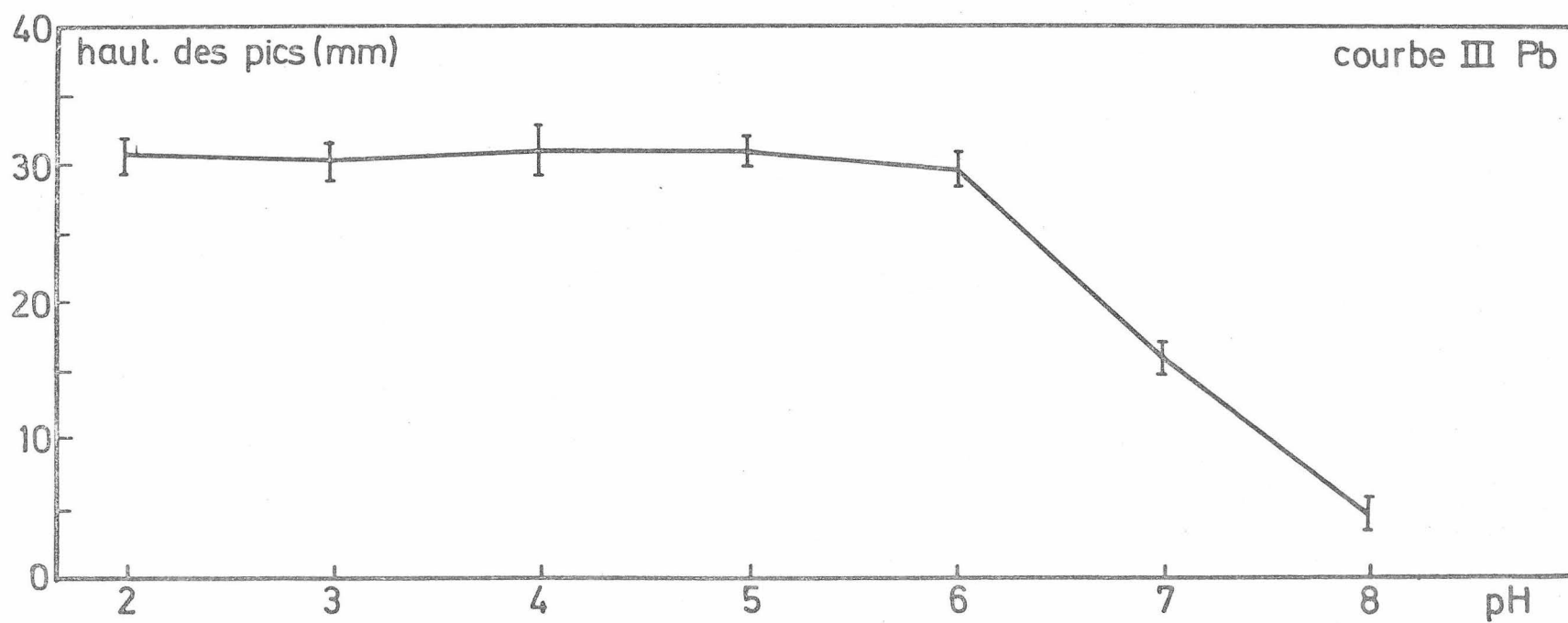
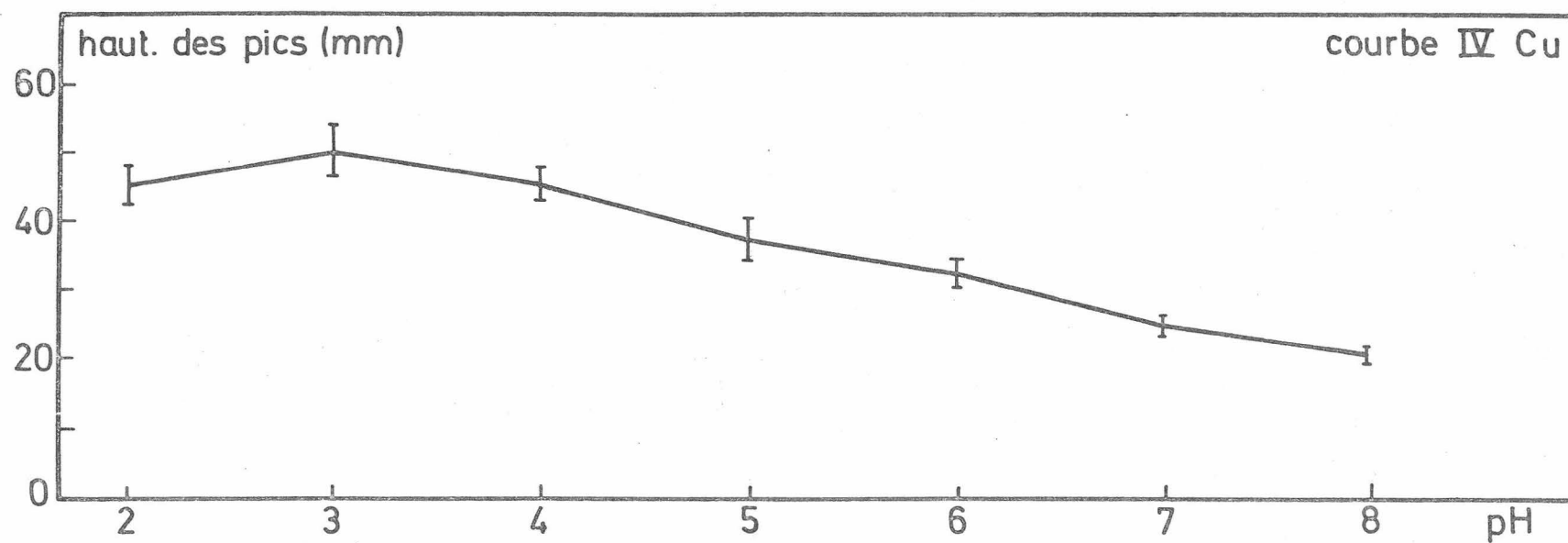


FIGURE 3

TABLEAU VIII

Conc. dans l'eau de mer à différents pH  
(méthode de l'ajout dosé)

pH	2,00 (ppb)	3,80 (ppb)	7,80 (ppb)
Zn	-	65	35
Cd	0,74	0,74	0,72
Pb	9,9	9,9	3,0
Cu	6,9	8,1	2,2

Il semble donc que l'acidification de la solution produit une certaine décomplexation de ces métaux qui augmente la teneur en ions libres dosables.

#### 4. Reproductibilité

Nous avons examiné la reproductibilité de l'analyse en faisant subir à un échantillon en 5 analyses successives; chaque enregistrement étant fait 2 fois (tableau IX).

TABLEAU IX

Essai	1	2	3	4	5
Zn	5,2	4,5	4,8	4,4	5,0
Cd	1,25	1,34	1,56	1,50	1,46
Pb	5,1	5,7	5,59	6,1	6,1
Cu	3,0	2,8	3,0	2,9	2,6

Le  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum(e - \bar{e})^2}{n - 1}}$  est calculé avec un intervalle de confiance de

95 %; les écarts types ainsi calculés valent :

Zn	6,6	%
Cd	13,5	%
Pb	8,5	%
Cu	7,0	%

#### IV. MISE AU POINT D'UNE METHODE DE DOSAGE DES DIFFERENTES ESPECES DE METAUX LOURDS DANS L'EAU DE MER

Les données de la littérature montrent que dans l'eau de mer les métaux lourds existent sous les formes suivantes :

- a) formes solubles {
  - 1) ions libres
  - 2) ions complexés avec {
    - ligands organiques
    - ligands inorganiques
  
- b) formes insolubles {
  - 1) particules colloïdales de cations hydrolysés
  - 2) cations adsorbés sur les particules en suspension
  - 3) métaux fixés par les organismes

##### a) Matière en suspension

Nous avons séparé la suspension de la solution par filtrations successives sur millipore de porosité 0,8 et 0,22  $\mu\text{m}$ . Les filtres sont rassemblés et calcinés à basse température (voir rapport sur le plancton). Le résidu de la calcination est mis en solution par 2 ml d'acide chlorhydrique 12 N et analysé par redissolution anodique (tableau X, colonne I).

TABLEAU X

Conc. en ppb

: E :		: suspension :		: s o l u t i o n :			
: c :		: ----- :		: ----- :			
: h :		: Analyse des :		: Solution :		: Solution :	
: a :		: filtres 0,8 et :		: acidifiée et :		: à son pH :	
: n :		: 0,22 µm :		: irradiée :		: "in situ" :	
: t :		: ----- :		: ----- :		: ----- :	
: i :		: Concentration :		: Concentration :		: Concentration :	
: l :		: totale en :		: totale en :		: libre ionique :	
: l :		: suspension :		: solution :		: en complexes :	
: o :		: I :		: II :		: III :	
: n :		: ----- :		: ----- :		: ----- :	
1	: Zn :	: 5,3 :	: 20,8 :	: 3,2 :	: 16,2 :		
	: Cd :	: 0,03 :	: 0,87 :	: 0,29 :	: 0,30 :		
	: Pb :	: 0,3 :	: 8,7 :	: 2,7 :	: 5,8 :		
	: Cu :	: 0,4 :	: 4,9 :	: 1,6 :	: 4,0 :		
: ----- :		: ----- :		: ----- :			
2	: Zn :	: 4,0 :	: 11,5 :	: 2,5 :	: 8,3 :		
	: Cd :	: 0,07 :	: 1,30 :	: 0,78 :	: 0,76 :		
	: Pb :	: 0,2 :	: 9,5 :	: 2,8 :	: 6,8 :		
	: Cu :	: 0,2 :	: 8,0 :	: 2,9 :	: 6,3 :		

A partir de ce tableau, on peut calculer les concentrations de ces éléments sous leurs différentes formes (tableau XI).

TABLEAU XI

Conc. en ppb

		Concentration complexée totale	Concentration complexée "faible"	Concentration complexée "forte"
		Colonne 2 - 3	Colonne 4 - 3	Colonne 2 - 4
1	Zn	17,5	13,0	4,5
	Cd	0,58	- *	0,58
	Pb	6,0	3,1	2,9
	Cu	3,4	2,4	0,9
2	Zn	9,0	5,8	3,2
	Cd	0,52	- *	0,52
	Pb	6,7	4,0	2,7
	Cu	5,1	3,4	1,7

\* Rem. : la concentration en Cd ne change pas quand on acidifie la solution d'eau de mer.

### b) Matière en solution

Sillens (The Chemical Society, London n° 17, 1964) a isolé des acides aminés de l'eau de mer. Sur une moyenne de 8 échantillons, il a trouvé que les espèces chimiques prédominantes étaient les suivantes :

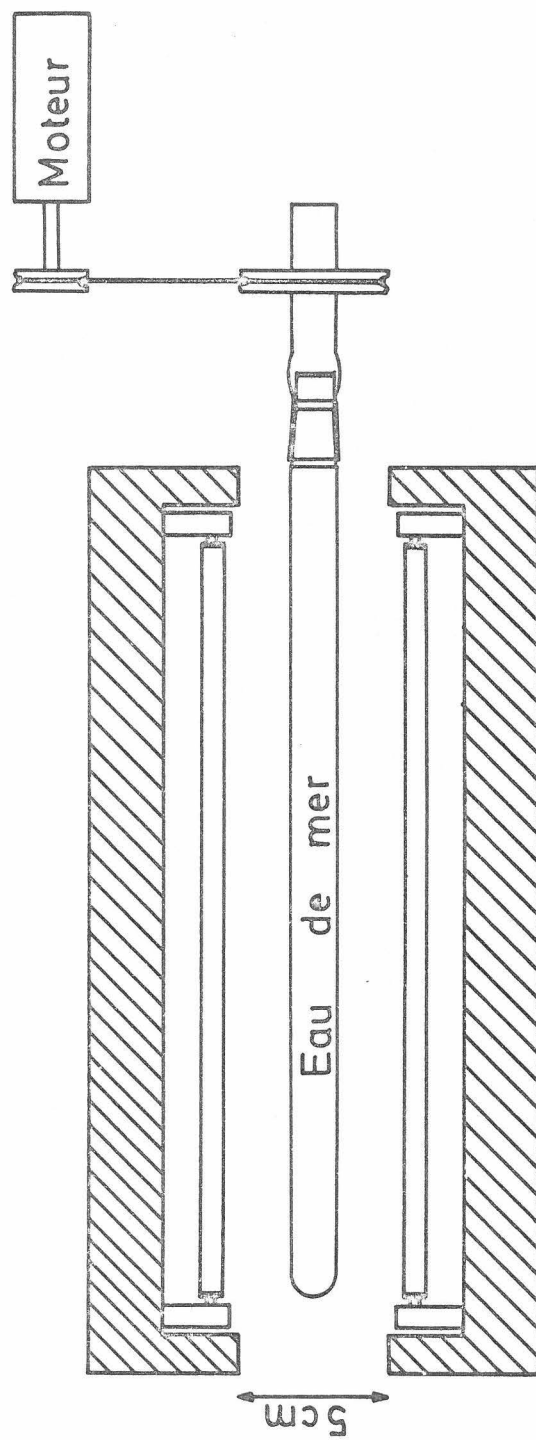
glycine	21 %
sérine	13 %
acide aspartique	10 %
acide glutanique	10 %
ornithine	8 %

Il a constaté que ces espèces étaient accompagnées de métaux complexés. Armstrong (Nature 211, 1966) a montré que l'irradiation UV pouvait oxyder complètement la plupart des composés organiques et libérer les cations complexés; c'est pourquoi, pour décomposer la matière organique en solution dans l'eau de mer, nous avons utilisé un appareil constitué de deux tubes Germicide - TUV de 30 W; 40 ml de la solution sont introduits dans un tube en quartz en rotation au moyen d'un moteur électrique (figure 3). Le dosage du Zn, Cd, Pb et Cu sur l'eau de mer irradiée pendant toute une nuit donne des valeurs supérieures à celles obtenues sur l'eau de mer acidifiée.

Cette constatation suggère la présence de complexes forts, résistants à l'acidification. La filtration sur filtre millipore 0,22  $\mu$ m permet de supposer qu'on a affaire à une solution complètement débarassée des formes insolubles. Il semble donc qu'il soit possible de doser dans la solution au sortir du millipore 0,22  $\mu$ m, Trois fractions distinctes de métaux (tableau X).

- L'analyse de cette solution au pH in situ fournirait la forme ionique libre (colonne 3);
- L'analyse de cette solution à pH acide (pH 3) fournirait la concentration totale en métal complexé faiblement et en métal libre (colonne 4)
- L'analyse de cette solution irradiée et à pH acide fournirait la concentration en métal soluble (colonne 2).

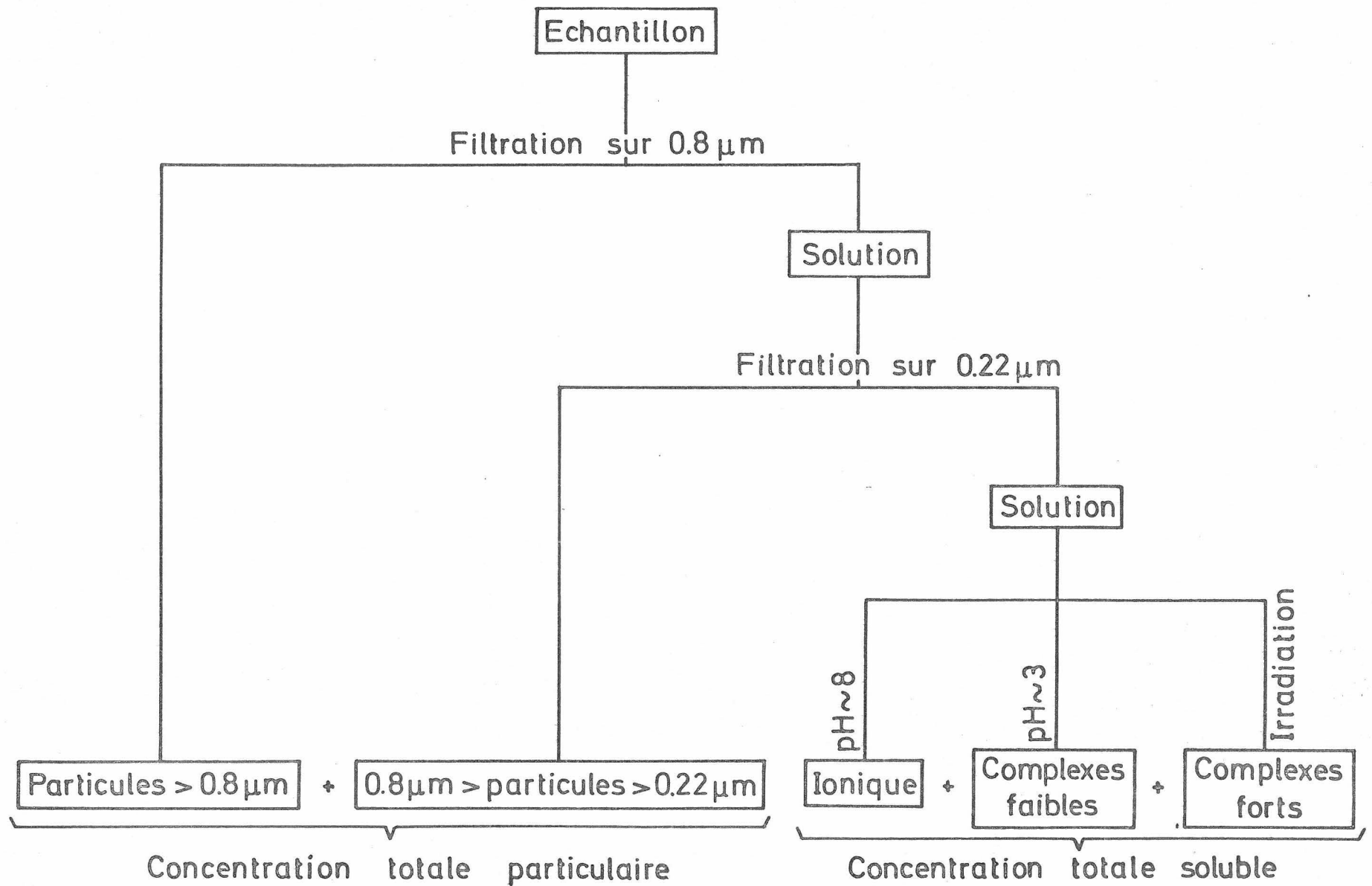




APPAREIL IRRADIATION UV.

FIGURE 3

## SCHEMA D'ANALYSE



## CONCLUSIONS

Il semble donc que grâce à la méthode électrochimique et, moyennant les traitements de filtration, d'acidification et d'irradiation UV, on puisse doser les métaux dans un certain nombre de compartiments de l'eau de mer.

L'analyse des échantillons de la croisière d'octobre 73 nous permettra de contrôler la validité de cette méthode.

## REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Liège, sous la direction de Monsieur le Professeur G.DUYCKAERTS. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté au sujet. Je remercie Monsieur R. MACHIROUX pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués.